

## 明 細 書

## プラスチック発泡複合体の製造方法

## 技術分野

[0001] プラスチックの発泡体は、極めて小さい気泡とこれを取り巻く薄い気泡膜で成り、気体の占める体積分率が対流が少ないので、断熱性、クッション性、浮揚性が良好でかつ安価であるため、広い分野で大量に用いられている。発泡体はこのような特長を持つ反面、強度が低いため単独では使用し難く、気泡膜が薄いため吸湿して断熱性が低下し、小さい圧力でクリープし、気泡膜が延伸されているため時間の経過で収縮し耐候性が悪いなどの欠点がある。本発明はプラスチック発泡体の全面にプラスチックの均一な厚さを有する表皮を作り、発泡体に接着一体化し、プラスチック発泡体の欠点を改良した材料の製造方法を開発するものである。

[0002] 本発明は、発泡複合体の製造方法に関する。本発明は、特に、断熱材、建材、クッション材、衝撃吸収材、浮揚材、防食方法等に好適の用いられる発泡複合体の製造方法に関する。

## 背景技術

[0003] プラスチック発泡体の表面にプラスチックの表皮を設ける技術の一つは回転成形で表皮を作り、その中にポリウレタンを注入発泡させる方法である。この方法では表皮とコアが接着せず、曲げ強度、衝撃強度が十分でない。又、製品の成形温度が低いいため成形体に歪があり時間の経過で変形し、二種類の異なる材料で構成されるため、そのリサイクルが難しい。また、製造が二工程であるため、コスト高で、表皮を発泡させることやコアに補強体を設けることが困難である。他の一つはブロー成形で表皮を作り、その中に発泡体粒子を入れこれを加熱する方法である。この技術の加熱は高温で行うことができないため、コア粒子間に間隙が残る。又、成形温度が低いため、表皮とコアの接着が不十分で成形体に歪が残り、曲げ強度、衝撃強度が低く時間経過で変形しその上表皮を発泡させることやコアに補強体を設けることも困難であり、大型成形体を製造できない。

[0004] プラスチックの粉末と架橋発泡性の粒状体を金型に入れ、回転成形で表皮と発泡

体の複合体を作る技術が、発明者の一人により約30年前に発明された(USP3814778およびUSP3914361)。この技術によると、同一工程で表皮とコアが形成されるので両者の接着は良好で、成形体の曲げ強度、衝撃強度は向上する。しかし、均一な厚さの表皮と高倍率に発泡したコアでボイドのない成形体を安定に製造することが難しく、現在に至るまで実用化されていない。

### 発明の開示

- [0005] 本発明は、コアが低密度で一体化されており、表皮とコアが強固に接着した発泡複合体であって、断熱性に優れ、吸湿して断熱性が低下することがなく、長寿命で、使用の全期間にわたってのエネルギーロスの低い断熱材の製造方法を開発したものであり、地球の温暖化防止に貢献する。又、本発明の製造方法により作成されたコアに補強のある発泡複合体は、比重が木材の1/4と軽量で木材に匹敵する強度を持つ剛性体であり、軽量で安価な建材等になり、又衝撃で壊れないクッション材、衝撃吸収材、浮揚材などが作れる。更に、本発明は、再生プラスチックやゴム・プラスチック廃棄物を素材として利用し、木材の代替品を作り、地球環境の保全に資するものである。
- [0006] 本発明の1は、プラスチック粉末又は細粒と、これより大きな架橋剤と発泡剤を配合したポリオレフィンの粒状体を金型に入れ、回転しながら外部より加熱し、プラスチック粉末を溶融させて均一な厚さの表皮を作り、ポリオレフィンを架橋し、弾性率を1.6乃至 $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ にし、その上に粒状体を付着し発泡剤を分解して均一微細な気泡で低密度の粒の境がない一体のコアを作り表皮と接着したサンドイッチ構造体を作る方法である。そしてこの成形体は吸湿しない断熱材になる。
- [0007] 本発明の2は、架橋発泡するポリオレフィンの一部又は全部にプラスチックの被覆のある粒状体(二層発泡ペレット)を作り、これを粉末プラスチックと共に金型に入れて回転成形し均一な厚さの表皮とコアに低密度の発泡体と補強体がある発泡複合体を作る方法である。全部に被覆のある粒状体を使うと、均一な厚さの表皮と多数の粒状の発泡体の周りに略均一な厚さの補強体のある発泡複合体を作ることができる。又、一部に被覆のある粒状体を使うと、表皮の中に、発泡体と帯状、紐状、又は塊状の補強体が混在する発泡複合体を作ることができる。

[0008] プラスチックのサンドイッチ構造体はコアの強度が低いので構造体としてこれまで使用ができなかった。しかし、本発明の製造方法により得られる補強体のある成形体は、補強体の厚さが0.05乃至0.5mmであり、発泡体の気泡膜の厚さの約0.01mmに比べて著しく厚いので、この補強効果により圧縮強度、曲げ強度、衝撃強度や衝撃吸収性が向上する。この補強体は木の年輪と違って方向性がない構造である。これまでプラスチックで軽量な成形体及び強度のある成形体はできたが、軽量で強度のある成形体はできなかった。そして、この技術で初めて軽量で強度のある成形体の製造が可能となった。

[0009] 上述の二層の粒状体は加工性が良好で、この材料を使用すると発泡複合体にボイドができない。そしてその理由は気泡に比べて補強体の材料の方が金型内で動きやすいためである。

#### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、表皮と発泡体のコアより成る成形体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコアを示す。

[図2]図2は、表皮と補強体のある発泡体コアより成る成形体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコア、3は補強体を示す。

[図3]図3は、表皮と発泡体、紐状補強体とで成る成形体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコア、3は補強体を示す。

[図4]図4は、発泡する材料にプラスチックの被覆をした二層ペレットの一例を示す図面代用写真である。図中、8は二層発泡ペレットを示す。

[図5]図5は、表皮と補強体のある発泡体より成る中空の成形体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコア、3は補強体、4は中空部を示す。

[図6]図6は、表皮と補強体のある発泡体に金属部品を入れた成形体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコア、3は補強体、6は金具を示す。

[図7]図7は、表皮とコアの発泡複合体に廃棄物を入れた成形体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコア、5はゴム・プラスチック廃

材(古ゴルフボール)を示す。

[図8]図8は、表皮と補強体の発泡複合体に凹凸をつけ結合できる成形体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコア、3は補強体、7は凸出部を示す。

[図9]図9は、表皮と発泡体で成る断熱箱の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコアを示す。

[図10]図10は、表皮と補強体のある発泡体で成る断熱箱の一例を示す図面代用写真である。

[図11]図11は、表皮に直角の補強がある発泡複合体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコア、3は補強体を示す。

[図12]図12は、表皮と補強体のある発泡複合体で発泡体を40乃至70倍にした成形体の一例を示す図面代用写真である。

[図13]図13は、発泡した表皮と補強発泡体とでなる成形体の一例を示す図面代用写真である。図中、1は表皮、2は高倍率発泡体のコア、3は補強体を示す。

[図14]図14は、難燃性発泡複合体の一例を示す図面代用写真である。

[図15]図15は、発泡複合体容器の断熱性を示すグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明において、例えば、通常一片が4mmの略立方体の架橋発泡する粒状体を使用することができる。これは粉末プラスチックの粒径約0.1mmの40倍で、体積、重さは3乗の64000倍である。このため金型にこの二種類の材料を入れ回転成形すると、粉末プラスチックが先ず溶けて表皮となり、その上に粒状体が付いて粉末プラスチックと粒状体が分解し、約140℃になるとポリオレフィンで架橋して貯蔵弾性率を上げ、約190℃になると発泡剤が分解する。架橋剤と発泡剤の分解を始める温度の差は30℃もあって、架橋が終わってから発泡するように思えるが、架橋剤の使用量は極めて少なく、それがポリマーに分散されているので、架橋が終わらないうちに発泡剤の分解が始まる。そして、二つの反応が同時に進む。

[0012] ポリオレフィンに、例えば1PHR(per hundred resin)の架橋剤と15PHRの発泡剤を入れたコンパウンドを成形し、空気中で発泡させると30倍で相似形に発泡する。そ

して、これが架橋ポリエチレン発泡体の普通の製造方法である。ポリエチレンに少量の、例えば0.3PHRの架橋剤と15部の発泡剤を入れたコンパウンドを成形し、発泡させると33倍に発泡し、形の崩れた成形体になる。本発明においては、は低密度の発泡体で粒状の材料が一体化したコアが望ましいので架橋剤の少ない材料の粒状体を使用する。

- [0013] 本発明においては、架橋と発泡が同時に進むので、これによってできる発泡体は貯蔵弾性率が低く、ゲル分率も低く、より流動性が良いコアになる。
- [0014] 本発明の1においては、少量の架橋剤を使用しポリオレフィンを少し架橋し、貯蔵弾性率を $1.6$ 乃至 $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ にし、ゴム弾性を発現させ、ガスを内部に閉じ込め均一微細な気泡で低密度の粒子の境がないコアを作る。なお、本発明において、貯蔵弾性率は、ポリオレフィンと架橋剤とを所定の割合で混練し、プレスでシート( $10 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ )に成形し、架橋し、これを試料とし、動的弾性率測定装置でズリ変形を与え、 $190^\circ \text{C}$ 、 $100 \text{ Hz}$ で動的弾性率を測定し貯蔵弾性率を得た値である。本発明においては、 $190^\circ \text{C}$ 、 $00 \text{ Hz}$ で $1.6$ 乃至 $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の貯蔵弾性率を与えるポリオレフィンの粒状体を用いて発泡複合体を成形するものである。
- [0015] 本発明の2は、架橋発泡するポリオレフィンをロッドにし、これにプラスチックを被覆し発泡する材料の表面の全部に略均一な厚さのプラスチックの被覆のある粒状体を作る。この粒状体を粉末プラスチックと共に金型に入れて回転成形すると図2のように $0.05$ 乃至 $0.5 \text{ mm}$ の厚さの補強のある、直径 $5$ 乃至 $25 \text{ mm}$ で $20$ 乃至 $70$ 倍に発泡した粒状体、つまり密度が $0.1$ 乃至 $0.01 \text{ g/cm}^3$ の発泡体が集合、一体化したコアになる。この成形体は表皮の厚さを $1$ 乃至 $10 \text{ mm}$ 、好ましくは $2$ 乃至 $7 \text{ mm}$ にでき、補強体のある粒状体はコアのどこの部分にも略均等にあり、全部繋がっていて、コア内を充満し、補強体は球の表面なので湾曲していて弾性があり、緊張していてどの方向に対しても垂直な補強皮膜の部分があり衝撃を受けると力を成形体全部に速やかに分散し変形するが壊れない成形体となる。そして表皮とコアの粒子が接着しているため、圧縮強度、曲げ強度、衝撃強度が著しく強い。その上この発明は、成形体を回転成形で作り、プラスチックの普通の加工温度で加工し、コアに流動性の良い発泡体を使用し、加圧下でゆっくり加熱冷却するので歪がない、時間の経過で変形しな

い成形体になる。この発泡複合体は発泡体の持つ特徴を総て持っていて、安定で安価に製造でき欠点のない理想の成形体である。従ってあらゆるプラスチック製品に広範囲且つ大量に利用される。

[0016] また、本発明に用いられる架橋発泡するポリオレフィンの粒状体は、架橋発泡するポリオレフィンを直径2乃至10mmのロッドとして押出し、その表面にプラスチックを0.5乃至5mmの厚さとなるように被覆し、熔融状態のうちに先端が鋭角な切断具で圧縮して両端のプラスチックを接合して、接合部分の厚さが0.3mm以上、好ましくは0.3乃至3.0mmにして切断する。

[0017] 発泡する粒状体の一部に表皮を作り、粉末プラスチックと共に回転成形すると均一な厚さの表皮と低密度の発泡体であるコアと帯状、紐状、又は塊状の補強体とが混在する発泡複合体ができる。この成形体は強く圧縮すると座屈する衝撃吸収性の成形体である。

[0018] 発泡するコンパウンドの一部又は全部を被覆するために使用する材料には低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、EVA、ナイロン等が単独又は混合体として使用できる。高密度ポリエチレンは機械特性に優れているために補強効果は大きい。また、発泡するコンパウンドの一部又は全部を被覆するために使用する材料は、1乃至10PHRの発泡剤を含んでいてもよい。

[0019] 本発明に於いて表皮を形成させる材料には、0.1〜2mmの粒径を持つプラスチックの粉末又は細粒が用いられる。プラスチックとしては融点または軟化点が170℃以下の熱可塑性樹脂または半硬化処理した熱硬化性樹脂が使用可能である。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等の使用が可能であり、吸湿の少ないポリオレフィンが好ましいが、表皮に要求される特性に応じて選択される。高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン等を用いても良い。半硬化処理した熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂等に硬化剤を混合して熔融して半硬化させた後、粉末または細粒にした樹脂の使用が可能である。

[0020] 表皮に使用する粉末プラスチックの使用量は表皮の厚さが1mm以上10mm以下となるように調節する。1mmより薄い表皮は吸湿する。10mmより厚い表皮は、表皮

を通して熱が逃げやすく、また、衝撃で壊れやすい。表皮の厚さを2mm以上にし、吸湿しなくすることも可能である。

[0021] 本発明において、均一な厚さの表皮とは、好ましくは、表皮の最小厚さが、表皮の平均厚さの1/2以上の厚さを有する表皮である。また、表皮の平均厚さは、成形体の表皮の任意の10点の厚さを測定することにより求めることができる。

[0022] 本技術は表皮も発泡させることが可能なので、軽量で衝撃に強く、優れた断熱性を持つ成形体を作ることができる。

[0023] 多面体気泡の発泡体には気泡の皮膜に薄い部分ができ、吸湿の原因となるがクッション材の表皮は、弾性のある多面体構造とする。表皮を発泡させると表皮とコアは相互に入り組んだ構造になり接合部が平面的でなくなるのでよく接着する。

[0024] 本技術では粉末プラスチックに発泡剤を混ぜるだけで表皮を発泡させることができ、その倍率を自由に調節できる。また粉末プラスチックと共に発泡剤を練り込んだ径が1mmぐらいの小粒子を併用し、非発泡の薄い表皮の内側に発泡表皮を形成することもできる。表皮を架橋することも、例えば、粉末プラスチックに単に架橋剤を混ぜるだけで均一な厚さで薄い表皮ができる。

[0025] また、発明者らは均一な厚さの表皮と高倍率に発泡したコアを持つ複合体の製造方法を研究し、表皮には、190℃、角速度1rad/sの貯蔵弾性率が $1 \times 10^3$ Pa以上の粘弾性を持つ粉末プラスチックを用いると均一な厚さの表皮が得られ好ましいことを見出した。

[0026] 有機過酸化物により架橋可能な樹脂の粉末または細粒を表皮材として用いる場合、その樹脂の粉末または細粒に、0.2〜2.0PHRの有機過酸化物の粉末を添加し、有機過酸化物の融点以上の温度で混合し、その樹脂の粉末または細粒の表面に有機過酸化物をコーティングした材料を用いることができる。このようにすると、その粉末または細粒が加熱され、金型内面に付着溶解すると同時に架橋反応が進み、表皮が非融解性に変質するために、貯蔵弾性率が $1 \times 10^3$ Pa以下の材料の使用も可能になる。この方法はポリエチレンを始めとするポリオレフィン、EVA共重合体において特に有効であり、表皮の内面が平滑になるために表皮の薄肉化が可能になる。また上記の過酸化物を添加した樹脂粉末を他の熱可塑性樹脂粉末に混合して用いる

ことにより、表皮材料の金型外への流れ出しを防止することができ、特徴ある表皮を得ることができる。

[0027] 本発明において、表皮材に難燃性の樹脂、無機物のフィラーや難燃剤、繊維等を配合し、表皮の強度の改良や難燃化ができる。また、カーボンブラックやステンレス繊維等を混入して静電気の発生を防止すること、紫外線吸収剤、酸化防止剤を入れて耐候性を向上させることができる。防黴剤、抗菌剤、顔料等を混入させることもできる。表皮をエンボスすることや、アルミシートや無機質の粒状体で覆い難燃性にし、例えば屋根材にすることもできる。アルミ箔を貼って湿気を遮断した発泡複合体は良好な断熱材となり、発泡プラスチックのシートを貼合して断熱性を良好にすることもできる。

[0028] コアのポリオレフィン材料として好ましいのはMFRが1.5乃至20g/10minの熔融特性を持つLDPEである。

[0029] 本発明で用いる架橋剤は、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス-tert-ブチルパーオキシヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物である。ポリオレフィンに混合する架橋剤の量は、0.2PHR以上、0.6PHR以下で、望ましくは、0.25PHR以上、0.5PHR以下である。架橋剤の混合量が少ないとガスが逃げ、気泡も粗大になり、表皮内にコアが充満しない。また、混合量が多すぎると膨張が抑制され、金型の隅の部分にボイドが発生し表皮に凹凸を作る。混合する架橋剤の一部として、反応性二重結合を分子中に2個以上有する1,2-ポリブタジエントリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の架橋助剤を用いることにより、使用する架橋剤の量を減らし均一に架橋させることが可能である。

[0030] 本発明において好ましい粒状体とは、架橋剤と発泡剤を混合したポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等の三次元化が可能なポリオレフィンである。粒径が2mm程度の粒状体は、回転成形時に金型の全面に付着し、発泡時に厚さ方向に膨張しボイドのないコアを形成しやすい。粒径が5mm以上の大きな粒状体は、逃げるガスの量が少なく、均一な表皮の形成を助ける。また粒状体が金型の稜線部分で表皮中に入り込み外観を悪くすることを防ぐこともできる。粒状体の形状は球体、球体に近い楕円体、長さが直径とほぼ等しいロッド、立方体等で、金型内で回



転により動きやすい形状のものが好ましい。

[0031] 本発明で用いる発泡剤は分解発熱性の発泡剤であり、アゾジカーボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン又はこの混合物である。ポリオレフィンを架橋して三次元化すると熔融状態でゴム弾性が発現し、その中で発泡剤が分解すると生成した気泡の集合を抑制し、ガスの分散を防止し均一微細な気泡の低密度の発泡体になる。その上生成したゲルで気泡は耐熱性になり、表皮とコアを同時に作るので表皮とコアが接着した発泡複合体の製造を可能にする。ポリオレフィンに混合する発泡剤の量は、1PHR以上、40PHR以下で、5PHR以上、30PHR以下が好ましい。発泡剤の量が少ないと十分発泡したコアが得られず、その量が多すぎると成形体中のボイドが多くなる。発泡剤と共に、ステアリン酸亜鉛、亜鉛華、尿素等の発泡助剤を用いることもできる。例えば架橋剤を混合したポリオレフィンに、200℃の分解温度を持つ発泡剤と発泡助剤を混合し、発泡剤の分解する温度を170乃至190℃に下げ、架橋剤の分解が完結しないうちに発泡剤の分解を開始させる。発泡剤に核剤を併用して気泡を微細化することもできる。ポリオレフィンと架橋剤、発泡剤等の混合には、通常ニーダー、バンバリーミキサー等の混練装置を用い、架橋剤が分解しない温度で練る。混練後ロールで板状にし、これを粒状に切断するか、押出機でロッド状に押出して切断することにより粒状体を作る。例えば、二軸押出機のような、材料に高いせん断力を与えることのできる混練装置を用いると発泡剤の良好な分散状態が得られ、分解ガスの有効利用が可能になる。ニーダーで架橋剤、発泡剤の配合量が多いコンパウンドを作り、押出機で濃度を薄めて発泡性の粒状体を作る方法もある。

[0032] 本発明において、発泡コアの材料として用いるポリオレフィン粒状体の全部に、非発泡性又は少し発泡する材料を被覆し粉末プラスチックと共に回転成形すると、図2に示すように、表皮をつけた粒状体がそれぞれ独立して存在し、相互に接着し成形体の表皮とも接着し一体の補強体となる。この成形体は方向性が無く靱性があり機械的強度に優れ、成形体を受ける衝撃を速やかに全体に伝播する。

[0033] 二層の発泡ペレットは架橋発泡する材料をロッド状に押出し、クロスヘッドダイを使用して補強体になるシースを被覆し、熔融状態で先端が鋭角な圧縮具で略均一な厚さに圧縮切断する。このようにして作った二層ペレットは、図4のようで、発泡コンパ

ウンド層が完全に樹脂で覆われていて、接合部の最小厚さを0.3mm以上にとすると、発泡させても補強体が切れず断熱性に優れ、軽量で強度のある成形体になり、ガスの有効利用が図れる。この前面に被覆のある発泡ペレットは射出成形でもできる。

[0034] 本発明の製造方法に用いられる二層発泡ペレットの製造設備は、クロスヘッドの押出機を用い、一方の押出機は架橋剤と発泡複合体を配合したポリオレフィンの直径2乃至10mmのロッドが押出可能で、他方はこれにプラスチックの0.5乃至5mmの厚さに被覆ができ、この二層のロッドを溶融状態で切断して被覆を接合しその厚さを0.3乃至5mmの厚さにし、これを3乃至15mmの長さに切断可能な二層発泡ペレットの製造設備であることが好ましい。

[0035] また、本発明の製造方法に用いられる二層発泡ペレットは、ポリオレフィンに架橋剤及び発泡剤を配合した大きさが8乃至1000mm<sup>3</sup>の粒状体に均一な厚さの0.5乃至5mmの厚さのプラスチックの被覆があり、両端の被覆体を接合しその厚さを0.3mm以上で、全面に被覆があり圧縮方向から見ると矩形状で横から見ると中央が高く両端が扁平な形の二層発泡ペレットであることが好ましい。

[0036] この補強体をかぶった粒状体の径を5乃至25mm、厚さを0.05乃至0.5mm発泡材料と補強材料の比を1:1乃至1:10にする。補強体の厚さを表皮(3mm)と気泡の皮膜の厚さ(0.01mm)の中間にすると、得られる成形体の機械強度と弾性のバランスが良好になる。軽量で且つ強度を求められる発泡複合体に補強体を設けた構造は軽量で強度のある材料の理想の構造で、又、補強体を発泡させることも、表皮のある発泡体の粒子を厚さ方向に縦長にすることも、表皮と直角に補強体を作ることでもでき、色々な性質を持つ成形体ができる。

[0037] 二層構造の粒状体では、内層のポリオレフィンには多量の発泡剤を使用し、この発泡ではガスが逃げず、冷却時の収縮も抑えることができるので成形時の膨張を早くし(発熱反応)、通常のポリオレフィンの架橋発泡体が40倍が限界なのに対し補強体のある発泡体は70倍に高発泡倍率化が可能である。この粒状体の被覆に架橋剤と発泡剤を入れて発泡させることができ、又、補強体を厚くして強度を出し軽量にして断熱性を良好にすることができる。このペレットを単に金型に入れて回転しないで加熱発泡して成形体を作ることでもできる。

- [0038] この材料で見かけ比重が0.2、0.3、0.4の成形体を作ることができ、比重に対応して強さが変わり、木、プラスチック、ゴムでは重いと感じられるあらゆる製品に利用される。
- [0039] 本発明において、金型には熱伝導性のよい鉄、ステンレススチール、アルミニウム等、金属材料の板状体又は鋳物を用い、二つ割りが側壁と上下の蓋とから構成するのが普通である。通常の回転成形用金型は板金によって作られ、その肉厚は2乃至3mmが一般的である。しかし、本発明の金型には発泡によるガス圧がかかるので、薄肉の金型は使えず、 $3.0\text{kgf/cm}^2$ の内圧に耐える金型を用いる必要がある。これは、例えば5mm厚さの鉄板又はそれと同等以上の強度を持ち熱伝導のよい材料の金型で、必要によりリブを付けて金型の変形を防ぎ、その温度を均一化する。金型の角の部分にはRを付け、 $2/100$ 以上の勾配を作り、離型剤を用いる。二重の壁を持つ断熱箱を成形する場合、その金型は、内箱の上部につばを出して外箱と接続できるようにし、外箱の底面を側面と別の板にして材料を入れやすく、且つ成形体を取り出しやすくする。内箱の温度が上がりにくく表皮が薄くなる場合は、内箱の加熱を強める。
- [0040] 本発明において、金型には直径3乃至10mmの小孔を設け、断熱性のテフロンチューブを取り付けて金型内の空気を発泡時に外部に抜けるようにする。このチューブは一端を金型の外に、他端を金型内の中央近傍に位置させる。金型に設ける小孔は通常1個で十分であるが、面積が大きい、又は複雑な形の金型では2個以上設ける。小孔のない金型で回転成形を行うと、コアにボイドが発生しやすい。成形後表皮に残る空気抜き孔は表皮と同じ材料で補修する。
- [0041] 本発明において金型の回転は二軸回転、揺動回転等により行われるが、回転速度を通常1乃至20rpmとし、金型内の材料に遠心力がかからないようにする。金型の回転は、正回転と逆回転を交互に繰り返す。金型に入れる材料の量は内容積の85%以下にして、回転時に材料が動けるようにする。
- [0042] 本発明において、金型の加熱は熱風、直火、パイプを溶接した金型でのオイル加熱等によって行い、金型の表面温度を、使用する発泡剤が分解する温度に加熱する。金型が発泡剤の分解する温度になると、発泡が起こる。発泡助剤を併用して発泡

剤の分解する温度を170乃至190℃に調節し、分解の開始から終了までの時間を長くすると、ボイドのない成形体を得られ好ましい。加熱に要する時間は15乃至30分である。

[0043] 本発明において、加熱後金型は水中に浸漬するかシャワーにより冷却し、成形体を取り出す。表皮は急速に冷却固化するが、中央の溶融した発泡コアは高温を保ち分解ガスの圧力がかかった状態で徐々に固化するので、歪のない金型通りの形の強度の高い収縮の小さい変形しない成形体を得られる。冷却に要する時間は15乃至30分である。

[0044] 本発明では金型内の圧力を1.5乃至3.0kg/cm<sup>2</sup>で成形する。圧力は、成形体の大きさによっても異なり、大型の金型を使用すると圧力は高めになる。加熱の初期にはすり合わせ部から空気が外へ逃れるが、発泡剤の分解時には表皮が形成されて気密になりポリオレフィン粒状体は金型の隅々まで充満し、ボイドのない発泡複合体が得られる。

[0045] 本発明ではボイドの発生を防止するため、使用した材料の一部がバリとなるようにする。バリが多過ぎると金型内の圧力が低下し、表皮の厚みが薄くなるので、金型のすり合わせを調節し、使用した材料の0.01乃至1%がバリとなるようにしボイドの少ない成形体ができ金型を変形させない。

[0046] この技術では、例えば30倍発泡のような高発泡コアと2mm以上好ましくは3mm以上の厚い表皮を持つ複合体を作ることができるが、このような発泡複合体は断熱性が高い上に吸湿しない長所を持つので、湿度の高い場所や水中で使用でき、水中で使用すると通常の断熱材に比べ省エネになると思われる。表皮を球形気泡の2倍乃至3倍に発泡させ、吸湿を増大させずに断熱性を向上させることもできる。この技術により、コアを均一微細な気泡の、比重が0.1以下の発泡体とし、成形体中に発生するボイドの最大寸法を断面積で100mm<sup>2</sup>以下にすると、断熱性が良好な発泡複合体となる。また、歪のない成形体を作り、表皮にカーボンブラックや紫外線吸収剤、酸化防止剤を配合して成形すると、屋外での耐用年数をのばすことが可能であり、優れた断熱性と相俟って、長期使用での省エネルギー効果は極めて大きい。深夜の余剰電力を利用する蓄熱空調用断熱槽や断熱プールの断熱材は常時水と接触し、湿度

の高い環境に曝されるので、本技術の製品が最大の効果を発揮する応用例である。発泡複合体の表面にプラスチック発泡シート又はアルミ箔を貼合して使用することも、断熱性の向上又は湿気の侵入防止を図る上で有効である。

[0047] 本発明の発泡複合体はコアがポリオレフィンの架橋発泡体であるため、圧縮強度はあまり高くないが、コアに補強体を入れることができるので強度がある。したがって、成形体の見掛け比重が木よりも低くした机や寝台等は老人や身体障害者用に好適である。

[0048] 本発明において、発泡コアの厚さは特に限定されないが、通常は10乃至100mmである。10mm未満であると、回転成形による表皮の作製と、粒状体の分散が円滑に行われにくくなる。一方、100mm以上にすることは可能であるが、それ以上の肉厚の成形体が必要な場合は、後述するようにコアの中央に成形体とほぼ相似形の中空部分を設ける。発泡複合体の厚さも特に限定されないが、25mm以上、好ましくは40mm以上であると特にサンドイッチ構造の長所が発揮され、曲げ強度に優れ、軽量の構造材になる。

[0049] 本発明の発泡複合体はクッション材に用いられるが、表皮を発泡し、二層の発泡体によりクッション性は向上する。補強体を入れるとクッション材の腰が強くなる。発泡コアの発泡倍率を10倍以上、表皮の発泡倍率を5倍にすると、クッション材、衝撃吸収材、浮揚材用として好適である。本技術により、例えば30倍に発泡したコア層の上に7倍の発泡体の表皮を持つ図1に示す構造の発泡複合体、補強体を入れた発泡複合体、さらにその上に非発泡の薄い表皮を持つ発泡複合体を作ることができ、このベッドは、上にシーツを敷くだけで寝ることができ水洗や消毒が容易であり、感染防止の病院用ベッドになる。

[0050] 本発明では、サンドイッチ構造体を作ることができるが、図5に示すように、中央に成形体とほぼ相似形の中空のある複合体を作ることにもできる。このような構造を持つ成形体は弾性に優れ軽量、安価なのでクッション材、浮揚材に好適である。例えば、該発泡層の厚さを10乃至100mmにし、非発泡又はわずかに発泡した補強体のある中空成形体の圧縮強度は、芯の部分まで材料を詰めた成形体と比べ大差がなく、中空部分の体積を全体の50%以上にする 것도可能で、浮き桟橋のような大きな成形体

を作ることにもできる。プラスチックフィルム of 袋の中にプラスチック粉末を入れたものを使用して回転成形し、この中空部分にさらに内面表皮を作ることにもできる。

[0051] また、本発明の製造方法によれば、軟らかい表皮を有する大型の直方体又は中空のある大型の直方体よりなる乗り物用シートを作ることにもできる。

[0052] 本発明で得られる補強入りの発泡複合体は軽量で強度があり、耐衝撃性、衝撃吸収性がよく圧縮強度、曲げ強度が大きいので構造物として理想的な材料である。特にクッション材、床材、壁材、屋根材、浮揚材、衝撃吸収材に好適である。又、人にぶつけても怪我をさせず車の内装材として用いることにより人命事故をなくす。この発泡複合体は、金具をインサートし、強固な固定が可能である。したがって、本技術は、軽量で且つ強度を求められる全ての用途において広く利用される。例えば、本技術で見掛け比重が0.2程度のボートを成形しこれにモーターとスクリューを装着すると、転覆しても沈むことがなく人にぶつけても怪我をさせない丈夫なモーターボートになる。船体の代わりに浮き板を用い、人命救助用のモーター付浮き板になる。また、この発泡複合体は紙ハニカム複合体と同程度の圧縮強度にすることも可能なので、紙ハニカムの欠点である耐衝撃性や耐水性が必要とされる飛行機の翼やメガフロート等の詰め物に利用し、表皮の金属と加熱または接着剤により接着一体化して耐衝撃性を良好にする。変形はするが壊れない特長は自動車のガソリンタンクに好適であり、ガソリンを漏れなくでき、火災発生の防止に寄与する。航空機や新幹線の内装材にして衝突時の人命事故を少なくし、また階段に使用して転落しても怪我をさせない。

[0053] 本技術により、図7に示すような、発泡コアの中心部にプラスチックの廃材、例えば本発明の発泡複合体の廃材を砕いて粒状にして入れ成形体を作ることができる。この技術は、他の方法では利用が困難なゴムやFRP等の廃材を同様に入れて使用することができる。これらの廃材は、架橋発泡するポリオレフィン粒状体と同等の大きさ又はそれ以上の大きさに砕いて、廃棄物を全体量の30%乃至70%入れて圧縮強度を増大し、肉厚の板材、柱材に使用する。本技術で用いる材料は、少量であれば泥や砂が混入しても、成形にあまり影響しない。架橋発泡する粒状体は、少量であれば発泡性の悪い粒状体が混ざっていても、コアの成形に大きく影響しない。又、再生品を利用して成形し表面に薄い新材料の表皮を作ることにもできる。このように、本発明

の発泡複合体は、それ自体のリサイクルが可能であるばかりでなく、他の廃棄物を材料に利用することも可能である。例えば、本発明の補強体入り発泡複合体をプラスチックの再生品で作製、木材の代替材料として使用すれば、資源の有効利用、環境の浄化に貢献する。この技術は軽量の木材の代替品を作れる唯一の技術である。

[0054] 本技術は、表皮、発泡コア及び補強体の材料に難燃プラスチックを使用し又は難燃剤を配合し、難燃性の成形体を得ることができる。本技術は、金型内面にプラスチックフィルム、金属箔等を貼り成形することで、成形体表面にこれらを接着させることができる。

[0055] 本技術により、ボルト、ナット、パイプ等の金具を埋め込んだ発泡複合体を成形すると、図6のように、金具上にも表皮と同様の丈夫な層が形成されるので、成形体と金具の固着は極めて強固である。そのため、成形体同士又は他構造体と強固に接続することができる。この場合補強体を持ったコアにすると、金具類を強固に保持するので好ましい。

[0056] 本発明の一方の成形体に図8のような凸部を、他の成形体に凹部を設け、これらを繋ぐことができ、運搬箱等として用いることができる。2つの成形体には凹部を設け、凹部の2個分の体積の木材等の結合部品により成形体同士を繋ぐこともできる。凹部は凸部のように邪魔にならない。又、木は吸湿して膨張するので強固な結合ができる。本発明の成形体は寸法精度よく成形できる上、弾性があり丈夫な平滑な表皮があるので、強固に結合できて外れ難く、結合部の気密性もよい。表皮を低倍率の発泡体にし、気密性をさらに高め、水が洩れないようにもできる。凸部や凹部にテープを付けて嵌めやすくし、隙間無く繋ぐことができる。また、繋いだ成形体の角や稜部分を保護する金属部材を取り付けることや、繋いだ成形体全体が外れないように枠等を設けることもできる。本技術により、例えば両端面及び端面に近い4側面の計10箇所に $20 \times 20 \times 20\text{mm}$ の凹部が4つある $100 \times 100 \times 2000\text{mm}$ の柱を作り、 $20 \times 20 \times 40\text{mm}$ の木の結合部品で12本を繋ぎ立方体にする。組み立てられたものには、6面に $20 \times 20 \times 20\text{mm}$ の凹部が各々8個ずつある。 $2000 \times 2000 \times 50\text{mm}$ の板で8個の凹部のある板を作り、これを組み立てられた柱と結合すると $2000 \times 2000 \times 2000\text{mm}$ の丈夫な室ができ、窓と戸をつければ簡易建物例えば難民救済用のハウスに

なる。そしてこの家は継いで2軒長屋、3軒長屋にできる。又この結合できる柱や板は芝居の小道具などになる。

- [0057] 本技術により、一端に雄ネジ、他端に雌ネジの長尺円筒体(半円筒体を含む)を作ると、強度、弾性、耐候性、水密性を持ち、現場で容易に結合できるので、断熱パイプになり、結合する部分の表皮を薄くし、断熱性を高めることができる。難燃性を付与したり、金属の被覆を設けたりして、ダクトとして利用することもできる。
- [0058] 本発明の補強体付発泡複合体で、両端に凹凸部を持ち接続可能な長尺半円筒体を作り、重りをつけて海の水面が半円筒体の彎曲部の内側の中央となるようにし、この半円筒体の湾曲部の内面を沖に向けて繋ぐと、オイルフェンスになり、溜まった重油の回収が容易である。
- [0059] 本発明の発泡複合体の板を箱状に並べ、金属製アングル等なる枠を外側に置き、枠に取り付けたボルトで板の接する部分に圧力をかけ、水を漏れなくする。板の表皮を低倍率発泡体としたり、ロッド又はパイプを入れ、コーキング材を使用したりして水漏れをなくし、断熱室やメッキ槽、断熱プールとして使用する。また、本技術で作った箱の中に鉄製の箱を入れて圧縮強度を高め、土中に埋めてケーブルのジョイントボックスにもでき、浮き桟橋にも好適である。
- [0060] 本発明の補強体付き発泡複合体で作った大型ドラム缶は衝撃に対して強く変形するが壊れないので、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体を入れた金属製ドラム缶をこのドラム缶に入れ、二つのドラム缶の間に、高温では流動するが室温では流動しないポリブテン等の厚い層を作り、蓋をすれば、水がはいることがなくなるので水中や土中での保管も可能になる。土中に埋めるのが一番安全な保管方法である。
- [0061] 本発明の補強体入り発泡複合体で、中央にボルト、ナット等の金具が埋め込まれた成形体を作ると他の物に容易に固定することができる。一体成形法でシート、肘掛、背当てのある椅子を成形し、航空機、新幹線車両等に取り付け、衝突事故の時の人身事故の危険性を低減できる。また、テーブル板を成形し、板に埋め込んだ金具により足を付けると老人や身体障害者、幼児用の軽い家具ができる。
- [0062] 海中に一部が没する建造物には、通常、防食処理が施された鉄パイプが使用される。この鉄パイプは潮の干満により乾いたり濡れたりする部分は錆びやすく、その上、



この部分は船舶により損傷することが多い。本発明の補強体付き発泡複合体で結合可能な半円筒体を作り、鉄パイプを覆い、海水が入らなくすると、このカバーは船がぶつかっても壊れず、防食性を保ち鉄パイプは長い年月使用できる。

[0063] 本技術は、表皮と発泡したコアとでなる複合体を一工程で安価に作ることができ、コアを30倍の高倍率発泡体とし、表皮は吸湿を抑えることが可能な球形気泡の低倍率発泡体で厚さ2mm以上にし、長い年月使用しても断熱特性が低下しない、優れた断熱材で、長期の使用に耐え省エネルギー、ひいては地球の温暖化防止に大きな貢献をする。

[0064] 又コアに補強体のある成形体ができ、例えば、木の1/4の見かけ比重で木と同等の強度や剛性を実現でき、壁材、床材、天井材、屋根材、パレット、建築用型枠、吊橋や浮き桟橋に応用できる。又表皮も発泡体にした弾性体にし、軽量、丈夫で衝撃を受けて変形はするが壊れない、クッション材、衝撃吸収材、浮揚材になる。その上、本技術はプラスチックの再生品を使い、木材の代替品を作れる新しい技術でプレハブ式に利用し工事費を節約できる。

### 実施例

[0065] ついで、本発明を以下の実施例を用いてさらに詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

#### [0066] [実施例1]

密度が $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ で、 $190^\circ\text{C}$ における角速度 $1\text{rad}/\text{s}$ の貯蔵弾性率が $1 \times 10^4$  Paの熔融特性を持つHDPEの粉末(粒度分布のメインピーク $0.1\text{mm}$ )58gと、密度 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR $1.5\text{g}/10\text{min}$ のLDPEにジクミルパーオキサイド0.1、0.3、0.5、0.7、0.9PHRを配合し、それぞれにアゾジカーボンアミド20PHR、トリメチロールプロパントリアクリレート0.5PHRを混練して一辺が $4\text{mm}$ の粒状に加工した。この粒状体10gを、内法 $100 \times 100 \times 25\text{mm}$ で肉厚 $4\text{mm}$ の鉄製金型に入れ、これを電気加熱式揺動回転型成形機に取り付け、主回転速度 $10\text{rpm}$ 、副回転速度 $5\text{rpm}$ 、機内の雰囲気温度 $230^\circ\text{C}$ で25分間加熱し発泡させ、次いで25分間水冷して成形体を金型から取り出した。この発泡複合体を試験した結果を表1に示す。ジクミルパーオキサイドが0.1PHRの成形体は良く発泡せず、0.9PHRの成形体はボイドの

発生が多く、表皮の凹凸が激しい。0.3乃至0.7PHRの成形体は均一微細な気泡で粒子の境がないコアで表皮とコアが接着していて表皮の厚さが2mmで均一な厚さであった。そして発泡体はゲル分率が38乃至70%で貯蔵弾性率が2.1乃至2.6×10<sup>4</sup>Paであった。

[表1]

表 1

ジクミール パーオキサイド 配合量 (PHR)	コアの密度 (g/cm <sup>3</sup> )	コア	貯蔵弾性率 (10 <sup>4</sup> Pa)	発泡体のゲル分率 (%)
0.1	発泡せず		1.6	0
0.3	0.05	微細、境なし	2.1	38
0.5	0.05	微細、境なし	2.6	60
0.7	0.055	微細、境なし	2.6	70
0.9	0.06	ポイド	2.9	75

## [0067] [実施例2]

MFR1.5g/10minのLDPEにパーカドックス(ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート)0.5PHRとADCA(アゾジカーボンアミド)20PHRを入れ、径4mmのロッドにし、これにMFR3g/10minのHDPEを2mmの厚さに被覆し熔融状態で8mmの長さに圧縮切断し、粒状体の全表面にプラスチックのある二層ペレットを作った。接合部の最小厚さは0.6mmであった。これを内法100×100×25mmの金型に入れ、MFR1g/10minのHDPE粉末58gとこの二層ペレット17.7g、14.3g、12.1g、9.6gを4つの金型に入れ主軸10rpm、副軸5rpmで回転しながら230℃で30分間加熱し、次いで30分間水冷して発泡複合体を作った。

図12はこの発泡複合体の断面写真である。均一な厚さの表皮と均一な大きさの粒状の発泡体が補強体に覆われ一体となっている。この発泡体は左から40倍、50倍、60倍、70倍に発泡していた。この状態で発泡するとガスが逃げることがなく、収縮もできないので高倍率の発泡体になる。図2は40倍発泡の発泡複合体の断面で発泡体の直径は、略、均一の約15mmで補強体の厚さは約0.15mmで全部繋がってい

て、略理想の補強体のある発泡複合体であった。

[0068] [実施例3]

MFR1g/10minのHDPE粉末と、実施例2の4mmの発泡するロッドに厚さ2mmにMFR1.5g/10minのLDPEを被覆し、8mmの長さに切断した二層ペレットを作り、これを内法200×200×50mmの金型に入れ主軸10rpm、副軸5rpmで230℃で30分間、加熱発泡させ、その後30分間水冷した。得られた発泡体は図3のようで、均一な厚さの表皮があり、低密度の発泡体と帯状、紐状、塊状の補強体とが混在していた。図3の発泡複合体の写真は補強体の形状を確かめるため左半分の発泡体を取り去ったもので、補強体は、帯状、紐状、塊状の集合体であった。

[0069] [実施例4]

実施例2のHDPE粉末92gと粒状体62gとを200×200×15mmの金型に入れ回転させながら230℃で30分加熱し、次いで30分間水冷した。得られた発泡複合体は均一な厚さの表皮と二層ペレットが膨張して一層に並んだコアで、補強体が上下の面と垂直にあり、図11の発泡複合体であった。このように二層ペレットを薄い金型で成形すると厚さ方向の補強体が表皮と垂直にでき、圧縮強度の大きい発泡複合体になる。

[0070] [実施例5]

金型の寸法を200×200×50mmとし、HDPEの表皮の厚さが1、2、又は3mmで、20倍のLDPEの発泡コアからなる発泡複合体を作った。比較のために、50倍に発泡した市販ポリスチレンフォーム及び、30倍に発泡した市販架橋ポリエチレンフォームの同一サイズのサンプルを作った。これらを室温の水の中に入れ、吸水量を測定した。その結果は、表2に示すとおり、表皮の厚さが1mmの発泡複合体はやや吸水したが、2mm及び3mmの成形体は全く吸水しなかった。これに対して、表皮のないポリスチレンフォーム及び架橋ポリエチレンフォームはいずれも著しく吸水した。このように、2mm以上の厚さのポリエチレンの表皮がある発泡複合体は、吸水せず、水中での使用が可能である。

そして粒状の発泡体で、一体になっていないポリスチレンフォームの吸水量は成形体が一体になっているポリエチレンフォームに比べて非常に多い。

[表2]

表 2

品名	表皮の 平均厚さ mm	表皮の 最小厚さ mm	吸水量 (重量%)				
			0 日	7 日	1 4 日	3 0 日	6 0 日
本発明の発泡複合体	1	0.3	0	1.7	4.4	8.7	14.0
本発明の発泡複合体	2	1.0	0	0	0	0	0
本発明の発泡複合体	3	1.5	0	0	0	0	0
ポリスチレンフォーム	表皮無し	表皮無し	0	29.6	90.7	112.0	118.1
架橋ポリスチレンフォーム	表皮無し	表皮無し	0	2.1	10.3	12.2	14.5

## [0071] [実施例6]

270×300×30mmの補強のある発泡複合体の板状体で270×300mmの片面に、その270mmの一辺から10mm離れた位置の上下の中央に幅10mm、深さ10mm、長さ200mmの凹部を一つ、270×30mmの面の中央位置及び、300×30mmの両面の中央位置に凹部と脱着可能な合計3個の凸部を設けた発泡複合体Aを作った。また、330×330×30mmの板状体で、この330×330mmの片面四辺から10mm離れた位置に、発泡複合体Aと同じ形状の凹部を四つ設けた発泡複合体Bを作った。発泡複合体A4枚と発泡複合体B2枚を、その凹凸部を利用して組み立てたところ、極めて丈夫で断熱性、密閉性が良く水漏れしない上、組み立て解体が容易な内容積が270×270×270mmの密閉箱となることが分かった。また、箱の周辺の稜部分に例えば金属の固定具を取り付けると、板材を互いに固定でき、上下の板を大きくしてボルト穴を作り、上下の板を固定することもできる。

## [0072] [実施例7]

一辺が300mmの正方形で厚さが30mmの補強体のある板状体(底)の4辺に、300×500×30mmの板状体(側面)が繋がった発泡複合体の板であって、正方形の板状体と矩形の板状体が繋がった部分に、巾5mmで深さ27mmの幅が狭く、深い溝を有する発泡体の板を作り、その溝に沿って発泡複合体の板を折り曲げ箱状体を形成した。なお、箱状体の側面の上面(矩形の板状体の正方形の板状体と繋がる辺の対辺となる面)の四ヶ所に200×10×10mmの凹型部があるようにした。これに30

0×300×30mmの板で4辺に沿って200×10×10mmの凸部のある成形体を作り、箱状体に嵌めると容器になる。この容器は組み立て解体が容易で保温性が良好な通いの保温箱であった。

[0073] [実施例8]

EVAの表皮、20倍の架橋ポリエチレンの発泡体のコアを有し、大きさが2000×1000×20mmであって、中央に1900×900×100mmの中空部のある発泡複合体を作った。これをマットとして用いると、丈夫でクッション性、断熱性があり、これの上にシーツを敷くだけで寝ることが可能で、水洗いと消毒ができ、病院において使用する感染防止用マットレスとして、良好であった。そして、コアを薄い補強体がある発泡複合体にすると弾性のあるマットになる。

[0074] [実施例9]

HDPEの粉末、架橋発泡するLDPEの粒状体及び、プラスチック廃棄物のモデルとして古ゴルフボール2個を100×100×100mmの金型に入れ、230℃で30分加熱して成形した。均一な厚さの表皮と発泡したコアの中央にゴルフボールが固定された図7のような成形体ができ、このようにゴム又はプラスチックの廃棄物で発泡する粒状体より大きい物はコアに入れられ、断熱性、強度をあまり下げないで成形できる。

[0075] [実施例10]

回転成形で146×146×146mmの大きさであって、それぞれの面の厚さが40mmの断熱箱を作った。

1. 2mmの表皮のみのダブルウォール箱
2. 表皮は1と同じでLDPEの20倍の発泡体をコアにもつ断熱箱
3. 表皮は2倍に発泡させたLDPEでコアはLDPEの20倍の発泡体の断熱箱
4. 表皮は3と同じでコアは20倍に発泡した補強のある断熱箱

見かけ比重はそれぞれ0.094、0.139、0.251、0.233であった。

断熱箱を80℃の熱水で満たし、室温25℃で水温の変化を測定し図15の結果を得た。ダブルウォール箱の温度低下は最も早く、これに対して発泡複合体の断熱箱は保温が良好である。補強付き発泡複合体は保温性が若干低いが発泡体を発泡体に

すると強度を維持しながら断熱性を高めることが可能である。なお断熱箱の寸法変化を成形後6ヶ月間測定したが、最初の3日間は僅かな収縮が認められた(3%)が、その後収縮はなく、実用上問題とならないことが分かった。

[0076] [実施例11]

100×100×100mmの金型を用い、次の5種類の試料を成形し、側面の表皮を取り圧縮強さをJIS・K7208の方法に準じて測定した。ここでは、圧縮破壊は起こらないので降伏点(5%変形)をもって圧縮強さとした

1. 20倍発泡のLDPE
2. 20倍発泡のLDPEで0.15mmのLDPEの補強体がある成形体
3. 20倍発泡のLDPEで0.08mmのHDPEの補強体がある成形体
4. 20倍発泡のLDPEで0.15mmのHDPEの補強体がある成形体
5. 20倍発泡のLDPEにLDPEが混在している成形体

測定結果を表3に示す。20倍発泡のLDPEに対してLDPEの0.15mmの補強体のある成形体は約10倍で、HDPEの0.08mmの補強体のある成形体は3.5倍で、HDPEの0.15mmの補強体のある成形体は16.5倍と著しく強くなった。発泡のLDPEとLDPEが混在している成形体は、6.5倍であった。

[表3]

表 3

成形体	圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	見かけ比重
1. 20倍発泡のLDPE	0.2	0.050
2. 1にLDPE0.15mm補強	2.1	0.174
3. 1にHDPE0.08mm補強	0.7	0.095
4. 1にHDPE0.15mm補強	3.3	0.174
5. 1とLDPEが混在	1.3	0.174

[0077] [実施例12]

255×50×25mmの板状成形体を作り、支点間距離を200mmで、曲げ試験を行った(JIS・K7203の方法に準じる)。破壊は起こらないので降伏点をもって曲げ弾性率とした。

1. 20倍発泡のLDPE

2. 1に0.15mmのLDPEの補強体がある成形体
3. 1に0.08mmのHDPEの補強体がある成形体
4. 1に0.15mmのHDPEの補強体がある成形体
5. 20倍発泡のLDPEにLDPEが混在している成形体

測定結果を表4に示す。LDPEの発泡体に比べて、LDPE0.15mmの補強をすると曲げ弾性率は4倍になり、HDPE0.08mmの補強をすると2.5倍、HDPE0.15mmの補強をすると約7.5倍になり著しく強くなった。LDPEの発泡体にLDPEが混在している成形体は4倍になる。

[表4]

表 4

成形体	曲げ弾性率 (MPa)	見かけ比重
1. 20倍発泡のLDPE	20	0.050
2. 1にLDPE0.15mm補強	80	0.174
3. 1にHDPE0.08mm補強	50	0.095
4. 1にHDPE0.15mm補強	150	0.174
5. 1とLDPEが混在	80	0.174

## [0078] [実施例13]

LLDPE (旭化成(株)ウルトラゼックスUZ3040)の粉末1000gとパーカドックスの粉末5gを混合し、ステンレス容器に入れて蓋をして、60℃に調整した空気対流恒温槽に入れて2時間回転させて混合し、冷却することにより、粒子の表面にパーカドックスをコーティングした上記LLDPE粉末が得られる。

この粉末30gと実施例2に用いた粒状体15.5gを内面に離型剤を塗った内容積100×100×25mmのステンレス製角型金型に入れ、230℃に調整された実施例1に用いた電気加熱式揺動回転成形機に取り付けて、実施例1と同条件にて加熱し、冷却後成形された発泡複合体を金型より取り出した。この発泡複合体の表皮は平均厚さ1mmという薄さにもかかわらず外観も良好で肉厚ばらつきが±0.05mm以内の均一な厚さを持っていて、コアは均一微細な気泡で、低密度で粒子の境が無く表皮とコアが接着していた。

## [0079] [実施例14]

エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂粉末(住友精化(株)製K2010)1000gとパーカドックスの粉末6gを混合し、ステンレス容器に入れて蓋をして、60℃に調整した空気対流恒温槽に入れて2時間回転させて混合し、冷却することにより、粒子の表面にパーカドックスをコーティングした上記の樹脂粉末を作った。この粉末225gと実施例1に用いた粒状体50gを内面に離型剤を塗った内容積200×200×25mmのステンレス製角型金型に入れ、実施例1に用いた電気加熱式揺動回転成形機に取り付けて、165℃で40分加熱後、205℃に昇温して40分加熱し、冷却後成形された発泡複合体を金型より取り出した。この発泡複合体の表皮は平均厚さ2.25mmであり、外観も厚みのばらつきも良好であった。

表皮に使用したエチレン・酢酸ビニル共重合樹脂は熱可塑性エラストマーの一種であるために、得られた発泡複合体は適度なクッション性を持っており、安全器具の素材として有効である。

[0080] [実施例15]

耐熱グレードポリアミド12樹脂粉末(ダイセルデグサ(株)製L1640P)100gと実施例13で作ったパーカドックスでコーティングされたLLDPE粉末50gおよび、実施例1に用いた粒状体61gを内面に離型剤を塗った内容積200×200×25mmのステンレス製角型金型に入れ、実施例1に用いた電気加熱式揺動回転成形機に取り付けて、160℃で25分加熱後205℃に昇温して25分加熱し、冷却後成形された発泡複合体を金型より取り出した。この発泡複合体の表皮は平均厚さ1.5mmという薄さにもかかわらず外観も良好で肉厚ばらつきが±0.05mm以内の均一であった。耐衝撃性に優れ、耐薬品性、耐油性に優れた発泡複合体が得られた。

[0081] [実施例16]

メタクリル酸アルキルエステル共重合体樹脂粉末(三菱レイヨン(株)LP-3106)200gと二層発泡ペレット(5.7倍)140gを内面に離型剤を塗った内容積200×200×25mmのステンレス製角型金型に入れ、実施例1に用いた電気加熱式揺動回転成形機に取り付け、250℃で40分加熱し、冷却後成形された発泡複合体を金型より取り出した。表皮の平均厚み2.0mmの平滑で透明な硬い表皮を持つ発泡複合体が得られた。断熱性を付与した外観に優れた容器が得られた。



## [0082] [実施例17]

ポリアセタール粉末(ポリプラスチック(株)製ジュラコンM90-00 CF200P) 30gと実施例13で作ったパーカドックスでコーティングされたLLDPE粉末30gおよび、実施例1に用いた粒状体50gを内面に離型剤を塗った内容積100×100×25mmのステンレス製角型金型に入れ、実施例1に用いた電気加熱式揺動回転成形機に取り付けて、170℃で20分加熱後190℃に昇温して20分加熱し、冷却後成形された発泡複合体を金型より取り出した。表皮の平均厚み2.0mmの平滑で半透明な硬い表皮を持つ発泡複合体が得られた。保温容器に応用できるものであった。

## [0083] [実施例18]

粉末塗装用エポキシ樹脂粉末(神東塗料(株)製EY-7) 90gと実施例1に用いた粒状体50gを内面に離型剤を塗った内容積100×100×25mmのステンレス製角型金型に入れ、実施例1に用いた電気加熱式揺動回転成形機に取り付けて、160℃で30分加熱後230℃に昇温して20分加熱し、冷却後成形された発泡複合体を金型より取り出した。表皮の平均厚み2.0mmの平滑で硬い表皮を持つ発泡複合体が得られた。保温容器に応用できるものであった。

## [0084] [実施例19]

内径が400mmで深さが500mmで厚さが40mmの発泡複合体の円筒形断熱槽を作った。表皮は2mmの厚さでコアは40倍の直径10mmの発泡体に0.1mmの補強体があり、夫々が独立していて発泡体の重量と補強体の重量の比が3:1であった。この発泡複合体の容器に80℃のお湯を入れ30℃の室に置いたら60℃になるのに5時間かかる断熱性の良く強度のある成形体であった。

## [0085] [実施例20]

表皮材料として20wt%の酢酸ビニル成分を含むエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)に対して、粉末状水酸化アルミニウム120PHR、デカブロモジフェニールオキサイド25PHR、水酸化アンチモン10PHRをニーダーで混練したコンパウンドの粉末60g(この樹脂はUL規格のV0相当の難燃性を持っている)、コア材料としてHDPE 25gに水酸化マグネシウム25PHR、粉末状水酸化アルミニウム30PHR、ジクミルパーオキサイド0.5PHR、ジアゾカーボンアミド20PHRをニーダーで混練したコンパウ

ンド(この樹脂はUL規格のV0相当の難燃性を持っている)を一辺を3mmの粒状に加工した粒状体15gと0.05gのDCPを内寸法100×100×25mmの金型に入れ、実施例1と同様の回転成型機を用いて、金型温度を230℃にして30分回転しながら加熱した。冷却後金型から取り出し、図10の写真の試料を作成した。得られた試料は建築材料難燃性評価のカロリメータ試験で、建築基準法2号の難燃性能試験の合格基準を満たした。

### 産業上の利用可能性

[0086] 以上説明したごとく、プラスチックの粉末又は細粒と、該粉末又は細粒より大きく、架橋発泡するポリオレフィン粒状体又はプラスチックを被覆した架橋発泡するポリオレフィン粒状体を金型に入れ、回転しながら加熱すると、表皮と発泡コアがよく接着した発泡複合体が一工程で製造できる。この成形体は軽量で強度があり、断熱性に優れ、吸湿による断熱性の低下がないので、長期にわたって断熱材として使用し地球温暖化防止に寄与する。また、コアに補強体を入れた複合体は、見かけ比重を木材の1/4として曲げ強度を木材と同等にした剛性体、衝撃を受けて変形はするが壊れず復元する弾性体となり、軽量で強度が必要なあらゆる用途に用いることができる。その上、この成形体はプラスチック再生品を利用でき、廃棄物を成形体の中央部に入れ木材の代替品ができ、資源の有効利用等の観点からも期待される。

## 請求の範囲

- [1] プラスチックの粉末又は細粒と、該粉末又は細粒より大きい架橋発泡するポリオレフィンの粒状体とを金型内に投入し、金型を1乃至20rpmの速度で回転しながら外部より加熱し、プラスチックの表皮を作り、その上に粒状体を付着させ、さらに加熱してポリオレフィンで架橋し貯蔵弾性率を $1.6$ 乃至 $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ にし、発泡剤を分解して粒状体を膨張させる、均一の厚さの表皮と、発泡体が一体化してなるコアとが接着した発泡複合体の製造方法。
- [2] プラスチックの粉末又は細粒と、該粉末又は細粒より大きい表面の一部又は全部をプラスチックで被覆した架橋発泡するポリオレフィンの粒状体とを金型に投入し、金型を1乃至20rpmの速度で回転しながら外部より加熱し、プラスチックの表皮を作り、その上に粒状体を付着させ、さらに加熱してポリオレフィンで架橋し、発泡剤を分解して粒状体を膨張させる、均一な厚さの表皮と、均一微細の気泡を有する発泡体と、プラスチックの補強体とを有する発泡複合体の製造方法。
- [3] ポリオレフィンの粒状体として、ポリオレフィンのロッドにプラスチックを被覆し、熔融状態のうちに圧縮切断して両端を接合して得た、ポリオレフィンの表面の全面にプラスチックの被覆を有する粒状体を用い、此れを発泡して均一の厚さの表皮と、均一な厚さの補強体により覆われた同じ大きさの粒状発泡体が集合して相互に接着しコア内に充填し表皮とも接着した請求項2記載の発泡複合体の製造方法。
- [4] ポリオレフィンの粒状体として、ポリオレフィンのロッドにプラスチックを被覆し冷却して切断して得た、ポリオレフィンの表面の一部にプラスチックの被覆を有する粒状体を用い、均一な厚さの表皮と補強体が帯状、紐状又は塊状で発泡体と混在したコアの請求項2記載の発泡複合体の製造方法。
- [5] 表皮の厚さが1乃至10mm、発泡体の密度が $0.1$ 乃至 $0.01 \text{ g/cm}^3$ 、発泡体の直径が5乃至25mm、かつ補強体の厚さが $0.05$ 乃至 $0.5 \text{ mm}$ である請求項2又は3記載の発泡複合体の製造方法。
- [6] プラスチックの粉末又は細粒が、1乃至10PHRの発泡剤を含む請求項1〜5いずれか記載の発泡複合体の製造方法。
- [7] 架橋発泡するポリオレフィンを被覆するプラスチックが、発泡剤を1乃至10PHRを

含む請求項2〜6いずれか記載の発泡複合体の製造方法。

- [8]     プラスチックの粒状体の使用量を調節し、発泡複合体の中央に発泡複合体と相似形の中空部分を設けた請求項2〜7いずれか記載の発泡複合体の製造方法。
- [9]     ゴム、プラスチック若しくはこれらの複合材の廃材、又は発泡複合体の廃材を砕き、金型内に投入し、廃材が内部に封じ込めた請求項2〜8いずれか記載の発泡複合体の製造方法。
- [10]    プラスチックの粉末又は細粒が、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン又はその混合物である請求項1〜9いずれか記載の発泡複合体の製造方法。
- [11]    架橋発泡するポリオレフィンを被覆するプラスチックが、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン又はその混合物である請求項2〜10いずれか記載の発泡複合体の製造方法。
- [12]    プラスチックの粉末又は細粒として難燃性のプラスチックを使用した、又は、プラスチックの粉末又は細粒に難燃剤を配合した請求項1〜11いずれか記載の発泡複合体の製造方法。
- [13]    発泡体内に金具を有し、金具が補強体で強固に固定された請求項2〜12いずれか記載の発泡複合体の製造方法。
- [14]    プラスチックの粉末又は細粒が、ポリエチレン又はエチレン酢酸ビニル共重合体と、有機過酸化物0.2乃至2.0PHRとを含む請求項1〜13いずれか記載の発泡複合体の製造方法。
- [15]    請求項1〜14いずれか記載の方法により大きなドラムを作り、該ドラムに放射性廃棄物を入れたステンレスのドラムを入れ、二つのドラムの間に100℃では溶融し、40℃では溶融しない低分子ゴムを入れ、蓋をして保管する方法。
- [16]    請求項1〜14いずれか記載の方法により、両端に凸と凹があり、結合できる発泡複合体の長尺の半円筒体を複数個作り、該半円筒体を互いに結合して海中に半分沈め、水面が半円の中心になるように設置し、油の回収ができるようにしたオイルフェンス。
- [17]    請求項1〜14いずれか記載の方法により、角柱に両端面及び端末に続く4側面に夫々正方形の孔4つを作り、該孔2個を合わせた大きさの結合部品を使用して角柱を

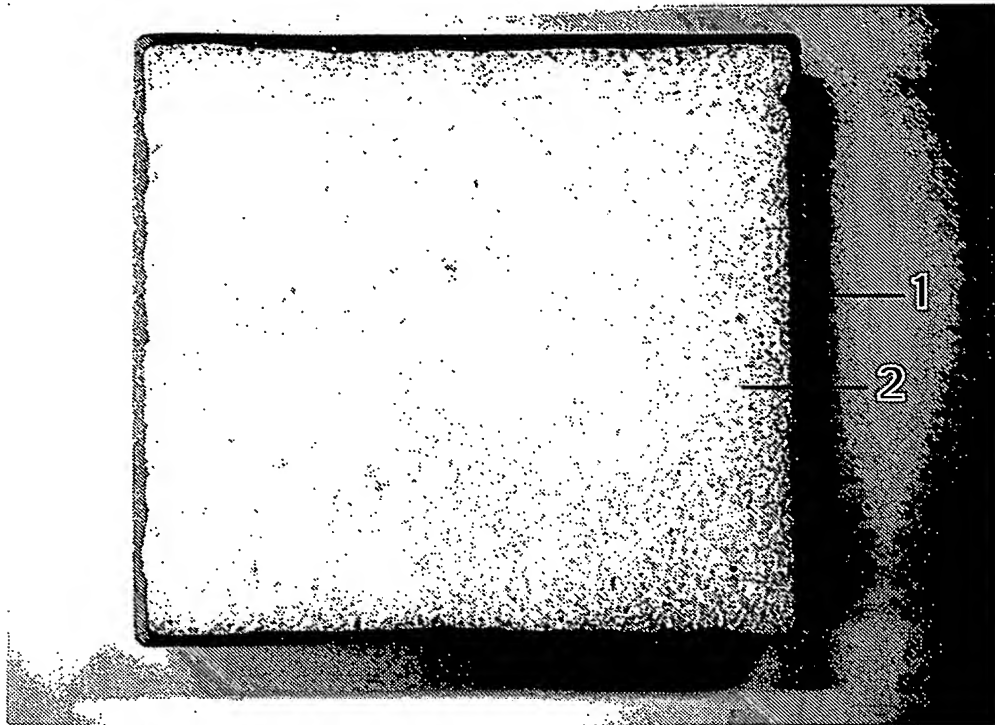
結合し、さらに孔のある板を結合部品により取り付けした建築材。

- [18] 請求項1〜14いずれか記載の方法により、発泡複合体の板又はボードを作り、該板又はボードにモータースクリュー、電池、スイッチを取り付け、水面に浮かべ駆動できる浮揚材。
- [19] 請求項1〜14いずれか記載の方法により、座席シート、肘掛、及び背もたれが一体となった成形体を作り、その中央下部にボルト又はナットを埋め込み車体に結合できるようにした乗り物用椅子。
- [20] 請求項1〜14いずれか記載の方法により、凸部又は凹部がある4枚の板状体を作り、この4枚を組み立て側面とし、更にこの上下に凸部又は凹部がある2枚の板状体に結合し底又は蓋とした、解体組み立てが容易な運搬箱。
- [21] 請求項1〜14いずれか記載の方法により、底となる正方形の板状体の4辺に、側面となる矩形の板状体が繋がった形状であって、当該正方形の板状体と当該矩形の板状体が繋がった部分に溝を有する板状体を成形し、溝を折り曲げることにより箱状体としてなる運搬箱。
- [22] 請求項1〜14いずれか記載の方法により作成した、軟らかい表皮を有する大型の直方体又は中空のある大型の直方体よりなる乗り物用シート。
- [23] 請求項1〜14いずれか記載の方法により二つ割りのカバーを作り、海中にある鉄パイプの濡れたり乾いたりする部分に該二つ割りのカバーをかぶせて、カバー内に海水が入らなくした鉄パイプの防食方法。
- [24] 請求項1〜14いずれか記載の方法により作成した、表皮、発泡体及び必要に応じ補強体を有する発泡複合体よりなる、両端に雄又は雌ネジがあり結合できる断熱パイプ。
- [25] 請求項1〜14いずれか記載の方法により発泡複合体を作成し、閉ざされた金属体の中に該発泡複合体を入れ、金属体に接着した複合体。
- [26] 請求項3〜14いずれか記載の製造方法に用いられる架橋発泡するポリオレフィンの粒状体であって、架橋発泡するポリオレフィンを直径2乃至10mmのロッドとして押出し、その表面にプラスチックを0.5乃至5mmの厚さとなるように被覆し、熔融状態のうちに先端が鋭角な切断具で圧縮切断して両端のプラスチックを接合して得た、接

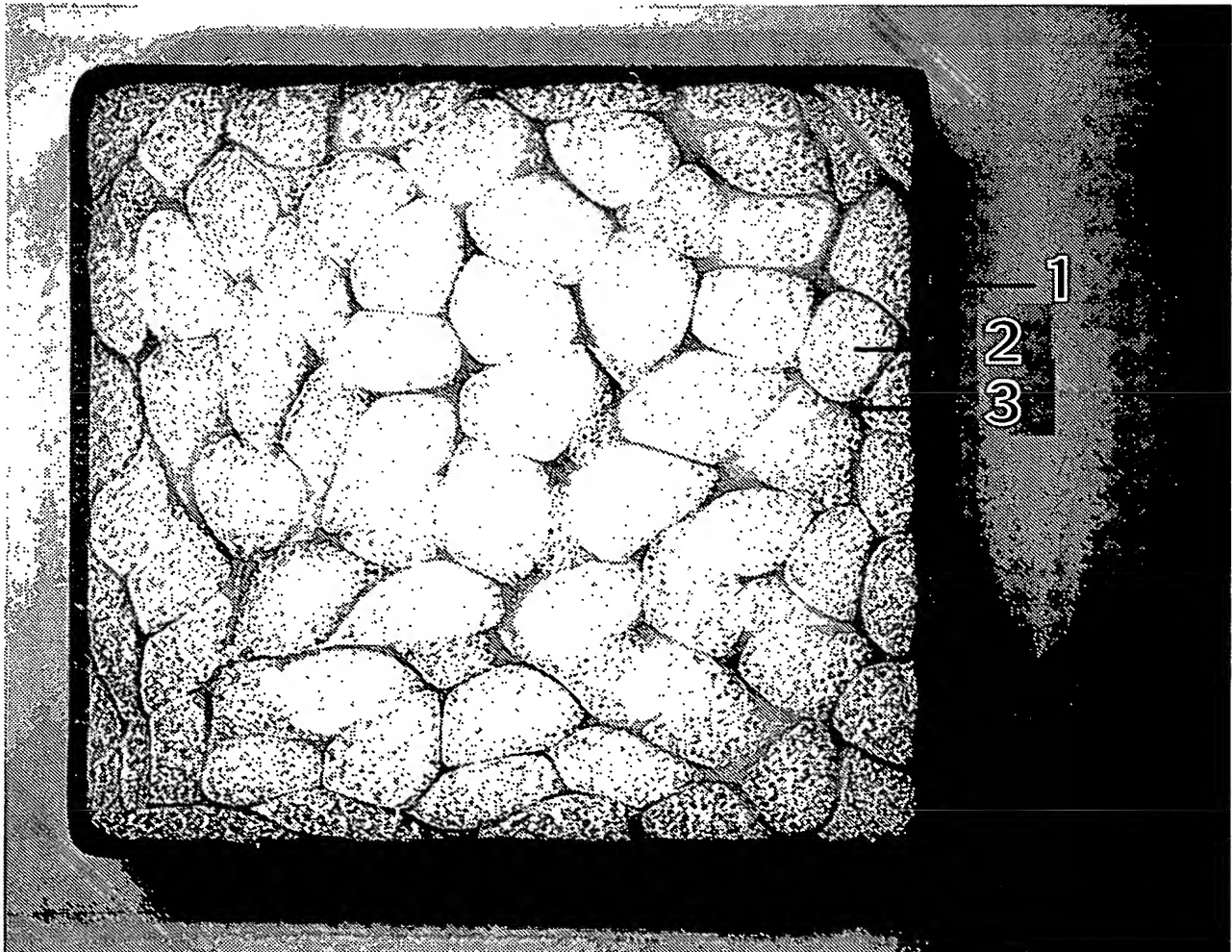
合部分の厚さが0.3mm以上である架橋発泡するポリオレフィンの粒状体。

- [27] 請求項2〜14いずれか記載の製造方法に用いられる二層発泡ペレットの製造設備であって、クロスヘッドの押出機を用い、一方の押出機は架橋剤と発泡複合体を配合したポリオレフィンの2乃至10mmのロッドが押出可能で、他方はこれにプラスチックの0.5乃至5mmの厚さに被覆ができ、この二層のロッドを熔融状態で切断して被覆を接合しその厚さを0.3乃至5mmの厚さにし、これを3乃至15mmの長さに切断可能な二層発泡ペレットの製造設備。
- [28] 請求項2〜14いずれか記載の製造方法に用いられる二層発泡ペレットであって、ポリオレフィンに架橋剤及び発泡剤を配合した大きさが8乃至1000mm<sup>3</sup>の粒状体に均一な厚さの0.5乃至5mmの厚さのプラスチックの被覆があり、両端の被覆体を接合しその厚さを0.3mm以上で、全面に被覆があり圧縮方向から見ると矩形状で横から見ると中央が高く両端が扁平な形の二層発泡ペレット。
- [29] 表皮の厚さを2mm以上にし、吸湿しなくした請求項1乃至14いずれか記載の発泡複合体の製造方法。

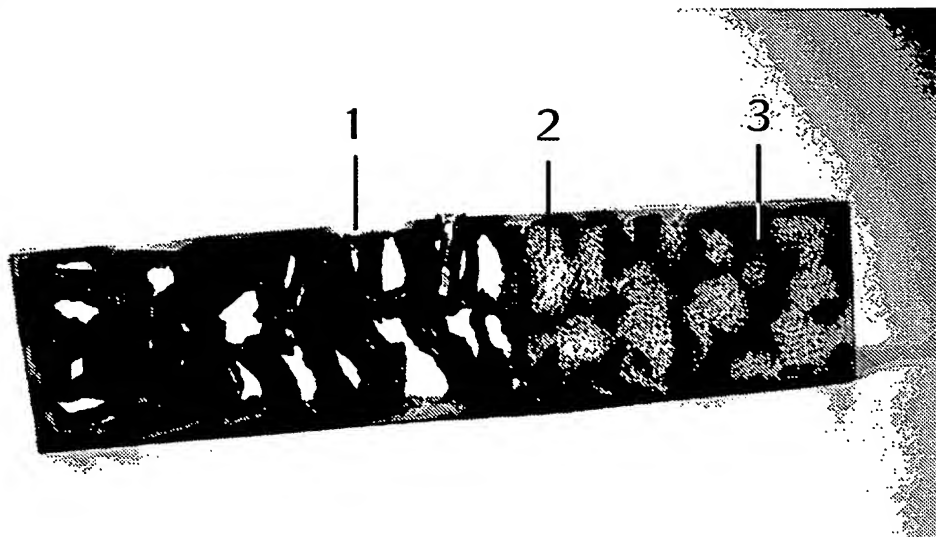
[図1]



[図2]



[図3]



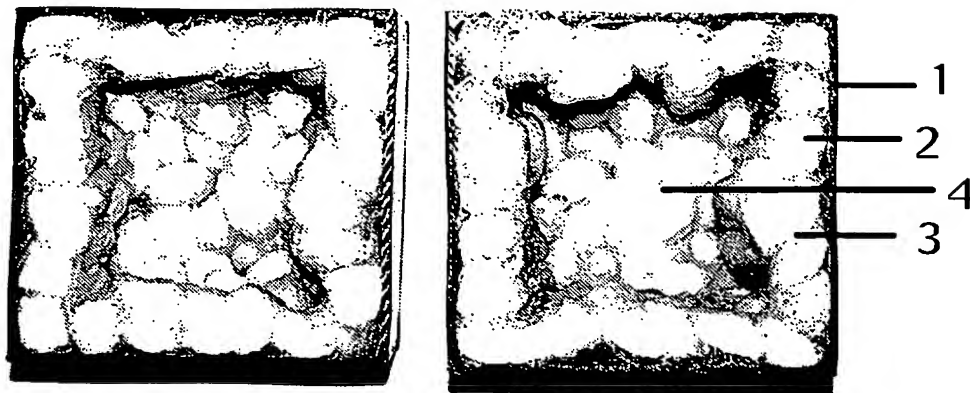
[図4]



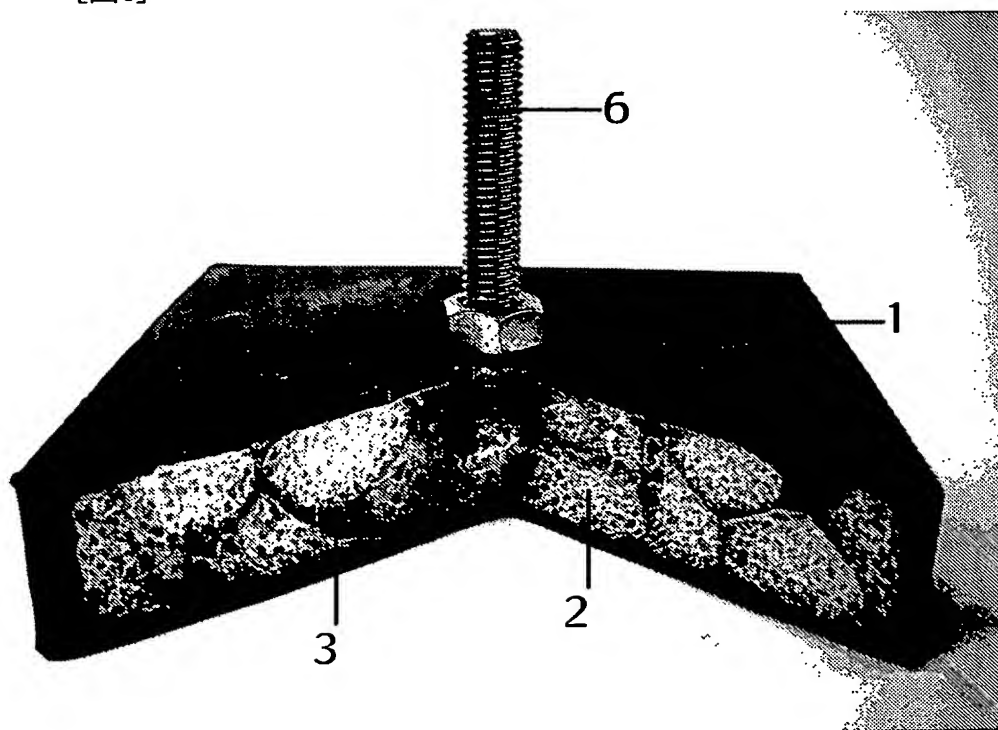


[図5]

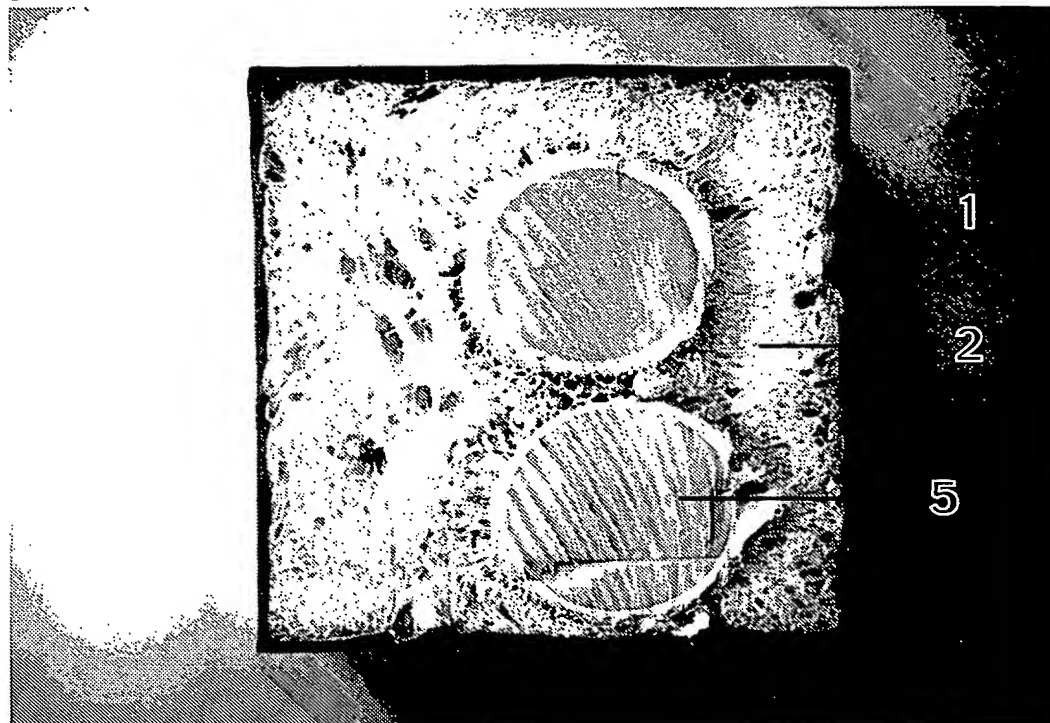
43019



[図6]



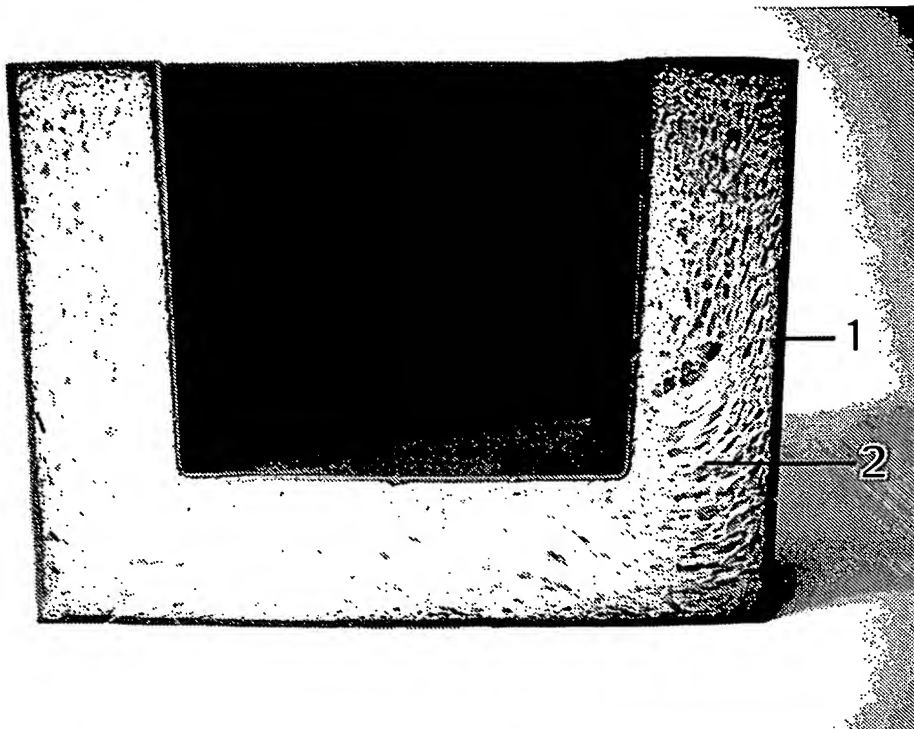
[図7]



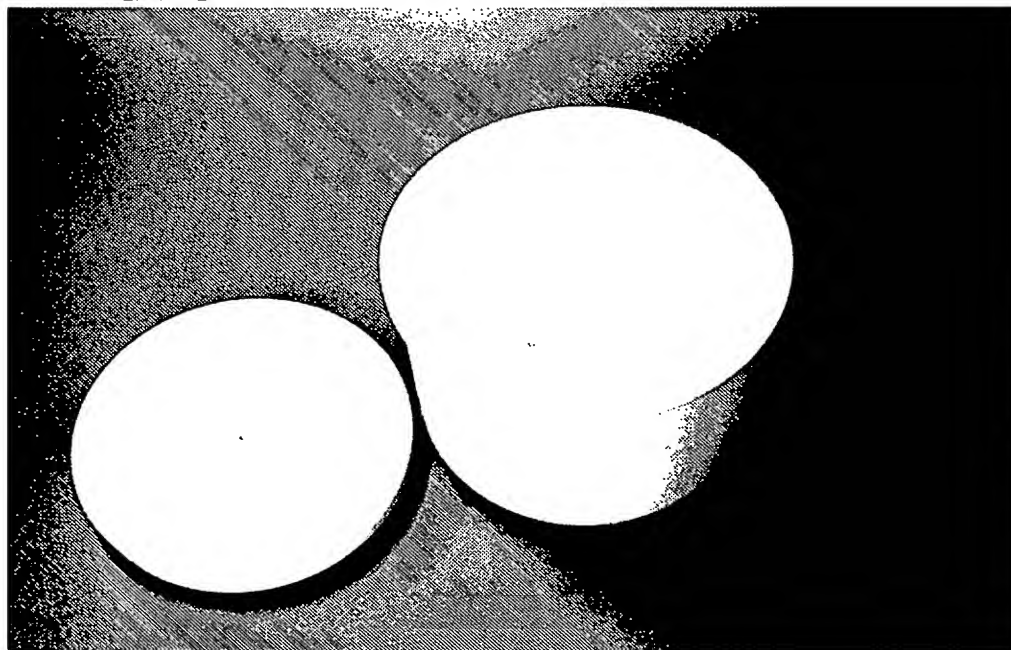
[図8]



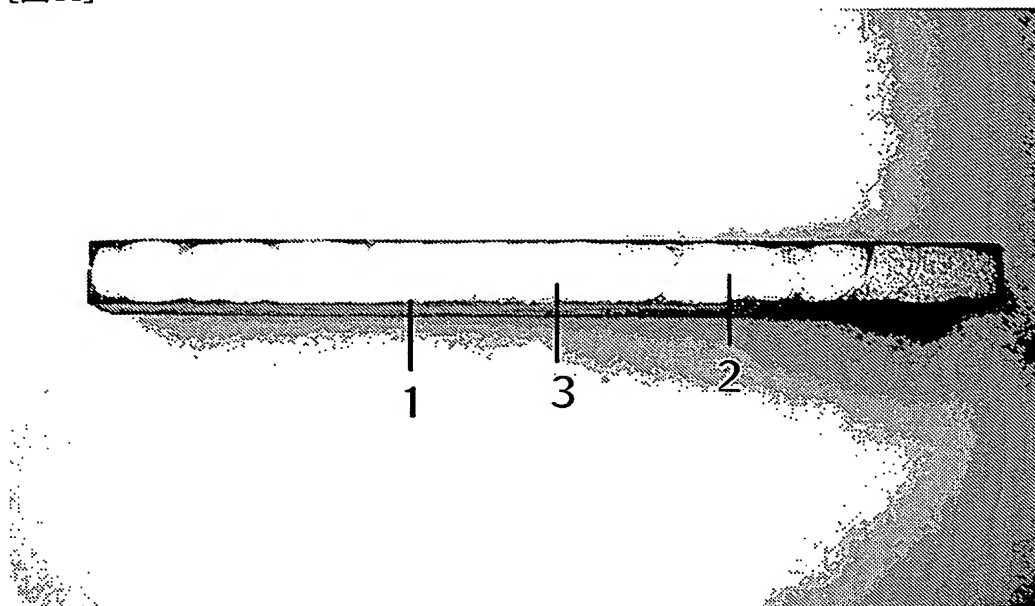
[図9]



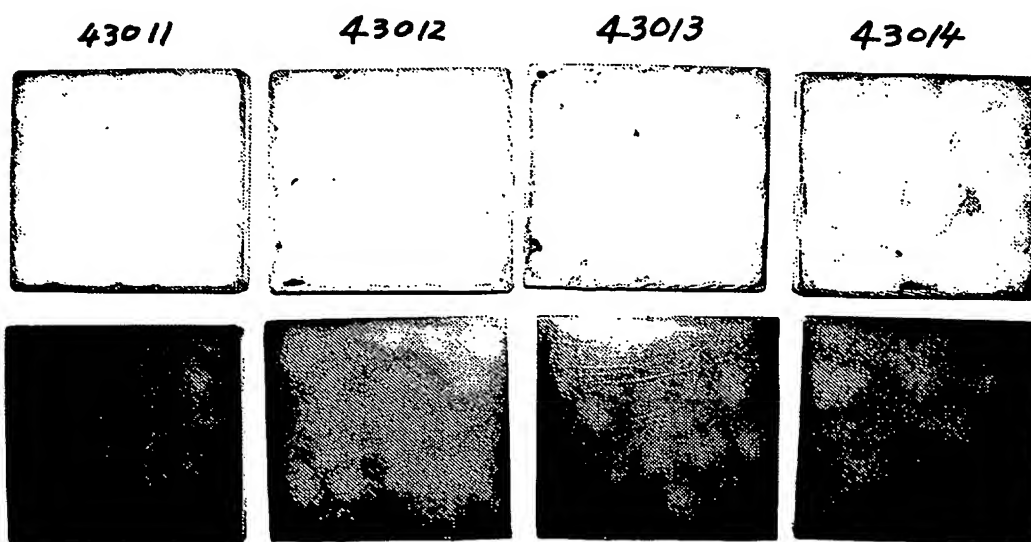
[図10]



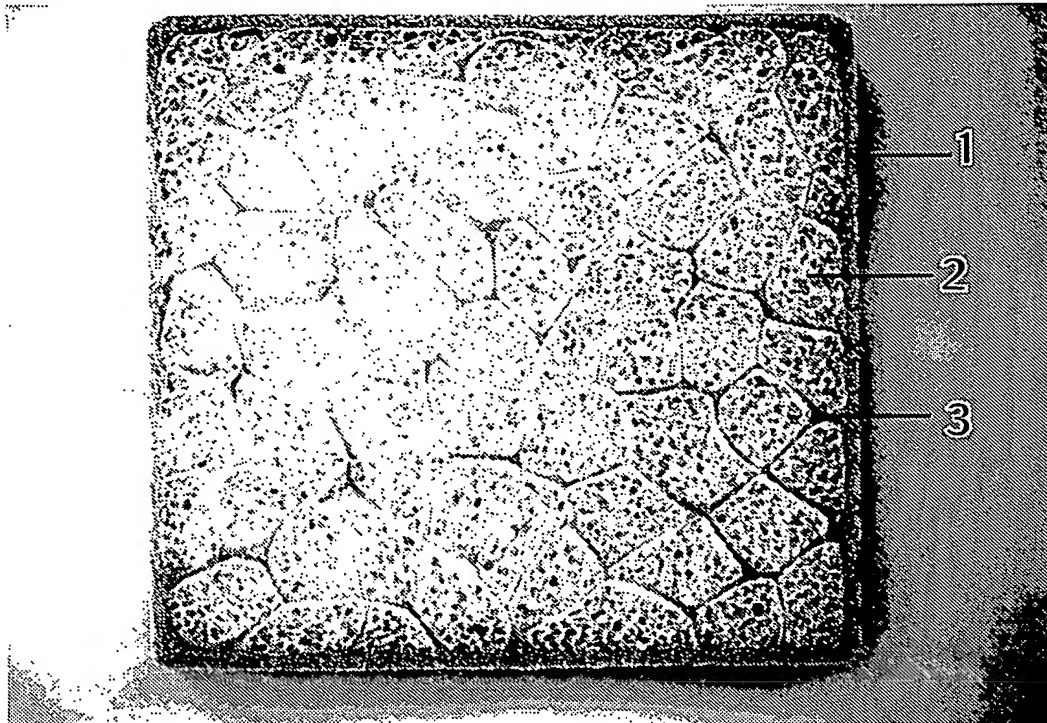
[図11]



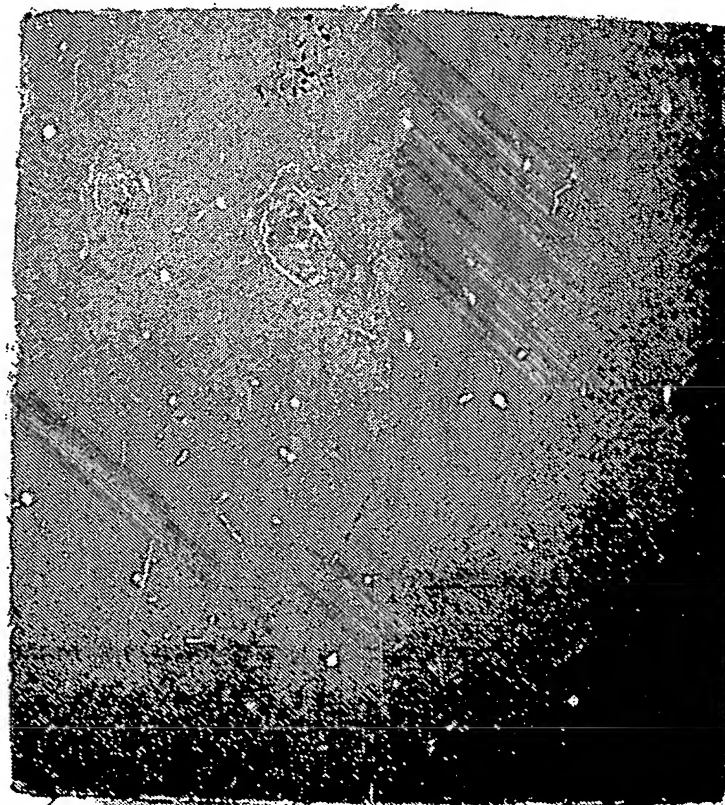
[図12]

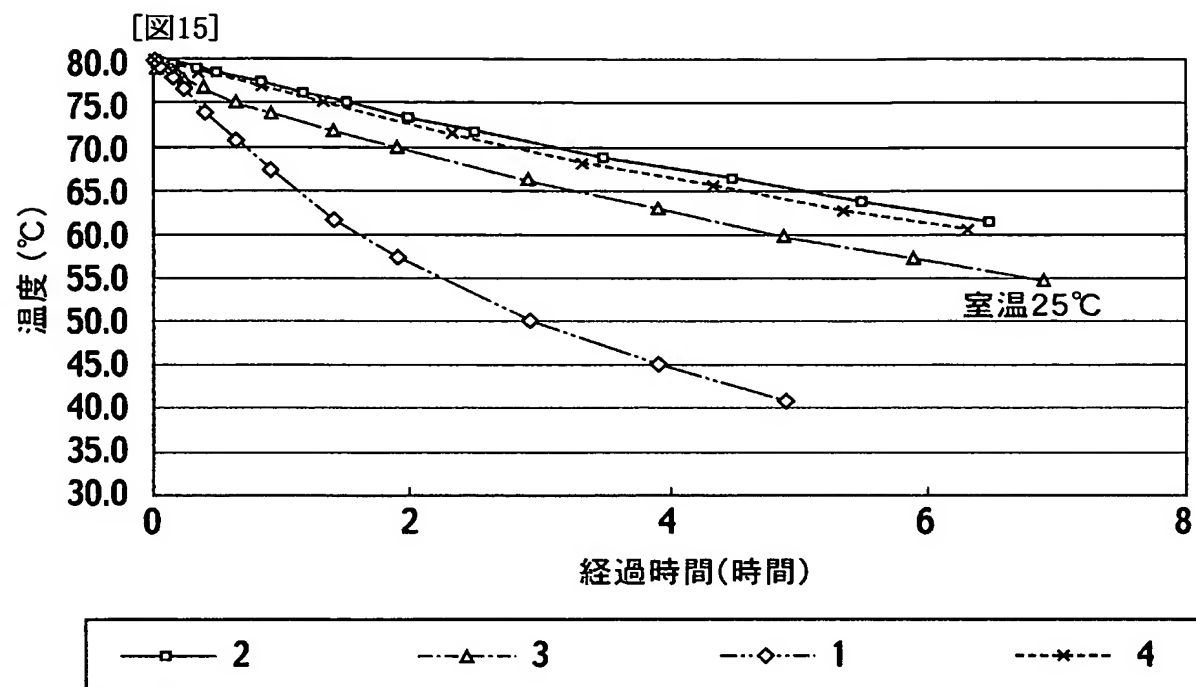


[図13]



[図14]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015228

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B29C44/00, B29B9/06//B29K23:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B29C44/00, B29B9/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-192548 A (Yugen Kaisha Shina Kasei), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; Par. Nos. [0008], [0013] to [0015], [0018], [0024], [0028] to [0039], [0053]; drawings (Family: none)	1, 2, 5, 8-13, 16, 19, 22-24, 29 3, 18, 20, 21, 26-27
Y		
X	JP 2001-9857 A (Yugen Kaisha Shina Kasei), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; Par. Nos. [0009], [0011], [0013] to [0015], [0017] to [0028], [0033], [0043]; drawings (Family: none)	1, 2, 5, 8-14, 16, 19, 22-24, 29 3, 18, 20, 21, 26-28
Y		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 January, 2005 (07.01.05)

Date of mailing of the international search report  
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015228

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-118375 A (Naomichi SHIINA), 14 May, 1996 (14.05.96), Claims; Par. Nos. [0005] to [0010], [0014] & EP 698464 A2	3, 18, 20, 21, 26-28
Y	Naomichi SHIINA, "Polyethylene Happo Fukugotai no Doji Seikei", Purasutikkusu, 01 July, 2001 (01.07.01), Vol.52, No.7, pages 77 to 82	18, 20
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 2038/1991 (Laid-open No. 100430/1992) (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 31 August, 1992 (31.08.92), Par. No. [0025]; Fig. 1 (Family: none)	21



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/015228

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 4, 6, 7, 15, 17 and 25  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

The inventions according to claims 4, 6, 7, 15, 17 and 25 are not fully supported by the specification in the meaning of PCT Article 6.

3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C44/00, B29B9/06 //B29K23:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C44/00, B29B9/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-192548.A (有限会社椎名化成) 2002.07.10, 特許請求の範囲, 【0008】, 【0013】 - 【0015】, 【0018】, 【0024】, 【0028】 - 【0039】, Y	1, 2, 5, 8-13, 16, 19, 22-24, 29  3, 18, 20, 21, 26-27

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上坊寺 宏枝

4 F

9834

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-9857 A (有限会社椎名化成) 2001. 01. 16, 特許請求の範囲, 【0009】, 【0011】, 【0013】 - 【0015】, 【0017】 - 【0028】, 【0033】, Y	1, 2, 5, 8-14, 16, 19, 22-24, 29
	【0043】, 図面 (ファミリーなし)	3, 18, 20, 21, 26-28
Y	JP 8-118375 A (椎名 直礼) 1996. 05. 14, 特許請求の範囲, 【0005】 - 【0010】, 【0014】 & EP 698464 A2	3, 18, 20, 21, 26-28
Y	椎名 直礼, ポリエチレン発泡複合体の同時成形, プラスチック, 2001. 07. 01, 第52巻, 第7号, p 77-82	18, 20
Y	日本国実用新案登録出願3-2038号 (日本国実用新案登録出願 公開4-100430号) の願書に添付した明細書及び図面の内容 を撮影したマイクロフィルム (積水化成工業株式会社), 1992. 08. 31, 【0025】, 図1. (ファミリーなし)	21

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、

2. ☒ 請求の範囲 4, 6, 7, 15, 17, 25 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

請求の範囲4, 6, 7, 15, 17, 25に係る発明は、PCT 6条において明細書に十分な裏付けがされているとは認められない。

3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**